

Perhitungan Energi Disosiasi Gugus Fungsi OH⁻ dan PO₄³⁻ Hidroksiapatit dengan Pemodelan Spektroskopi Inframerah Berbasis *Particle Swarm Optimization* (PSO)

Khusnul Yakin, Sidikrubadi Pramudito, Kiagus Dahlan

Institut Pertanian Bogor
Yakin_united@yahoo.com

Received 09-02-2012, Revised 27-03-2012, Accepted 27-03-2012, Published 25-04-2013

ABSTRAK

Hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ is a calcium phosphate compound having biocompatibility properties. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) was used to determine the characteristics of the hydroxyapatite group. Modeling the functional groups of hydroxyapatite can be used to obtain vibrational frequencies and spring constants. Analysis of energy release function is performed by calculating the dissociation energy. In this paper will be shown the results of theoretical modeling of hydroxyl and phosphate using spring models. Modeling the functional groups OH⁻ obtained spring constant 524,4559 N/m and the absorption wave number 3497,5677 cm⁻¹. Modelling functional groups PO₄³⁻ obtained spring constant 612,2704 N/m and the wave number 1085,2559 cm⁻¹ absorption. The constant and absorption wave numbers obtained are used to calculate the dissociation energy. OH⁻ dissociation energy obtained by 566,5637 kJ/mol and the dissociation energy of PO₄³⁻ is 567,6248 kJ/mol. Absorption wave numbers are obtained in accordance with experimental results on sometric stretch modes, and the dissociation energy derived functional group is also close to the value of literature.

Key words: hydroxyapatite, functional groups, dissociation energies, oscillator *anharmonic*

ABSTRAK

Hidroksiapatit Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ adalah Senyawa kalsium fosfat yang memiliki sifat biokompatibilitas. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) digunakan untuk mengetahui karakteristik gugus hidroksiapatit. Pemodelan gugus fungsi hidroksiapatit dapat digunakan untuk mendapatkan frekuensi vibrasi dan konstanta pegas. Analisis energi pelepasan gugus fungsinya dilakukan dengan menghitung energi disosiasi. Dalam tulisan ini akan ditampilkan hasil teoritik pemodelan gugus hidroksil dan fosfat menggunakan model pegas. Pemodelan gugus fungsi OH⁻ dihasilkan konstanta pegas 524,4559 N/m dan bilangan gelombang serap 3497,5677 cm⁻¹. Pemodelan gugus fungsi PO₄³⁻ dihasilkan konstanta pegas 612,2704 N/m dan bilangan gelombang serap 1085,2559 cm⁻¹. Konstanta dan bilangan gelombang serap yang didapatkan digunakan untuk menghitung energi disosiasi. Energi disosiasi OH⁻ dihasilkan sebesar 566,5637 kJ/mol dan energi disosiasi PO₄³⁻ adalah 567,6248 kJ/mol. Bilangan gelombang serap yang didapatkan sesuai dengan hasil eksperimen pada mode regangan sometrik, dan energi disosiasi gugus fungsi yang didapatkan juga mendekati nilai literatur.

Kata kunci: hidroksiapatit, gugus fungsi, energi disosiasi, osilator anharmonik

PENDAHULUAN

Senyawa kalsium fosfat adalah material anorganik yang banyak digunakan dalam aplikasi medis, diantaranya untuk implan tulang. Hal ini dikarenakan senyawa kalsium fosfat bersifat bioaktif dan biokompatibel^[1,2]. Senyawa kalsium fosfat penyusun tulang diantaranya trikalsium fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) dan hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Salah satu tahap yang paling penting pada pembuatan material hidroksiapatit adalah proses sintering.

Proses sintering dapat mengubah fasa pada kalsium fosfat. Struktur karbonat dalam hidroksiapatit dapat menempati dua posisi, pertama menggantikan OH^- membentuk apatit karbonat tipe A $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ (AKA) pada suhu tinggi dan kedua menggantikan PO_4^{3-} membentuk apatit karbonat tipe B $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ (AKB) pada suhu rendah^[3].

Untuk mengetahui karakteristik molekul hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dari spektroskopi inframerah secara teori diperlukan pemodelan yang tepat untuk mendekati hasilnya. Pendekatan spektroskopi inframerah molekul Hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dapat didekati dengan penyederhanaan bentuk molekulnya sehingga dapat dihitung bilangan gelombang vibrasi gugus fungsinya yaitu OH^- dan PO_4^{3-} . Selain itu, Perubahan fasa pada kalsium fosfat terjadi karena pelepasan gugus fungsi yang digantikan dengan gugus fungsi lain. Analisis energi disosiasi dapat digunakan untuk menentukan energi pelepasan gugus fungsinya. Tujuan dari penelitian ini adalah menghitung konstanta pegas dan bilangan gelombang serap gugus fungsi molekul Hidroksiapatit dan menentukan energi disosiasi gugus fungsi molekul hidroksiapatit.

LANDASAN TEORI

Persamaan Lagrange

Persamaan Lagrange adalah selisih antara energi kinetik dan energi potensial.

$$L = T - V \quad (1)$$

Persamaan differensial gerak dapat didefinisikan sebagai berikut^[4].

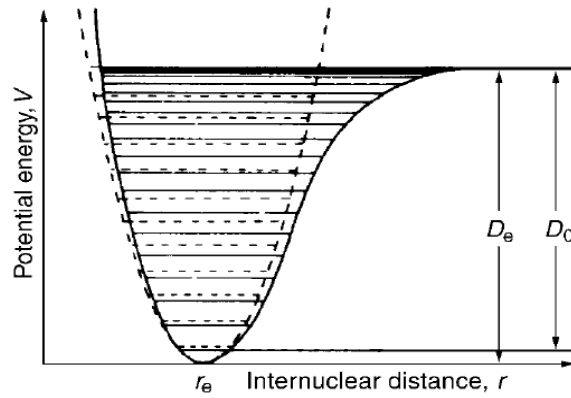
$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

Energi Disosiasi

Energi ikatan dibedakan menjadi energi disosiasi untuk senyawa molekul, dan energi kisi untuk senyawa ion. Energi disosiasi (D) terkait dengan energi yang diperlukan untuk memutuskan ikatan senyawa molekul atau kovalen. Sedangkan energi kisi terkait dengan energi yang dilepas untuk pembentukan ikatan senyawa ion.

Fungsi potensial molekul diatomik secara umum $V(r)$ adalah deret Taylor dalam $(r - r_e)$ di titik r_e .

$$V(r) = V(r_e) + (r - r_e) \left[\frac{dV(r)}{dr} \right]_{r_e} + \frac{(r - r_e)^2}{2} \left[\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right]_{r_e} + \frac{(r - r_e)^3}{3} \left[\frac{d^3V(r)}{dr^3} \right]_{r_e} + \dots \quad (3)$$



Gambar 1. Kurva energi potensial anharmonik

Pada tahun 1929, Morse mengusulkan fungsi energi potensial untuk berbagai macam nilai R adalah sebagai berikut.

$$U(R) = D_e \{1 - \exp[-a(R - R_e)]\}^2 \quad (4)$$

Ketika $R \rightarrow \infty$ energi potensial mendekati energi disosiasi, dan energi potensialnya nol ketika $R = R_e$ [5]. Persamaan schrodinger dapat diselesaikan untuk potensial Morse, dan nilainya sesuai dengan persamaan berikut.

$$\omega_e = a(\hbar D_e / \pi c \mu)^{1/2} \text{ dan } X_e \omega_e = (\hbar a^2 / 4 \pi c \mu) \quad (5)$$

Particle Swarm Optimization (PSO)

Setiap partikel diasumsikan memiliki dua karakteristik: posisi dan kecepatan. Setiap partikel bergerak dalam ruang tertentu dan mengingat posisi terbaik yang pernah dilalui atau ditemukan terhadap sumber makanan atau nilai fungsi objektif. Setiap partikel menyampaikan informasi atau posisi bagusnya kepada partikel yang lain dan menyesuaikan posisi dan kecepatan masing-masing berdasarkan informasi yang diterima mengenai posisi yang bagus tersebut. Misalkan kita mempunyai fungsi berikut [6].

Min $f(x)$ Dimana

$$X^{(B)} \leq X \leq X^{(A)} \quad (6)$$

Dimana $X^{(B)}$ adalah batas bawah dan $X^{(A)}$ adalah batas atas dari X . Prosedur PSO dapat dijabarkan dengan langkah-langkah sebagai berikut.

Mengasumsikan bahwa ukuran kelompok atau kawanan (jumlah partikel) adalah N .

Membangkitkan populasi awal X dengan rentang $X^{(B)}$ dan $X^{(A)}$ secara random sehingga didapat X_1, X_2, \dots, X_N . Partikel-partikel awal ini akan menjadi $X_1(0), X_2(0), \dots, X_N(0)$. Evaluasi nilai fungsi tujuan untuk setiap partikel dan nyatakan dengan

$$f[X_1(0)], f[X_2(0)], \dots, f[X_N(0)] \quad (7)$$

Menghitung kecepatan semua partikel. Semua partikel bergerak menuju titik optimal dengan suatu kecepatan. Awalnya semua kecepatan dari partikel diasumsikan sama dengan nol. Menganggap iterasi $i = 1$.

Pada iterasi ke- i , ditemukan dua parameter penting untuk setiap partikel j yaitu:

Nilai terbaik sejauh ini dari $X_j(i)$ (koordinat partikel j pada iterasi i) dan nyatakan sebagai $P_{best,j}$. Nilai terbaik untuk semua partikel $X_j(i)$ yang ditemukan sampai iterasi ke- i , G_{best} ,

dengan nilai fungsi tujuan paling kecil atau minimum diantara semua partikel untuk semua iterasi sebelumnya, $f[X_j(i)]$.

Menghitung kecepatan partikel j pada iterasi ke- i dengan rumus sebagai berikut: $V_j(i) = V_j(i-1) + c_1 r_1 [P_{best,j} - X_j(i-1)] + c_2 r_2 [G_{best} - X_j(i-1)]$, $j = 1, 2, \dots, N$

(8)

Menghitung posisi atau koordinat partikel j pada iterasi ke- i dengan cara

METODE PENELITIAN

Penelitian ini berupa pemodelan teoritik yang dilaksanakan di Laboratorium Fisika Teori. Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah perangkat lunak MS. Office 2007, Software Matlab. 2008, dan Software *Hypercame*.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan memodelkan gugus fungsi hidroksil dan fosfat dengan menggunakan model pegas. Geometri dari gugus hidroksil dan fosfat disesuaikan dengan bentuk yang digambarkan pada *Hypercame*. Gugus hidroksil memiliki dua model dengan model A yang menghubungkan gugus hidroksil dengan massa yang sangat besar dan model B yang menghubungkan gugus hidroksil dengan reduksi massa atom Ca dan O. Pemodelan fosfat memiliki bentuk tiga dimensi dengan ikatan antar atomnya berupa pegas. Model fosfat A menghubungkan gugus fosfat dengan massa yang sangat besa, sedangkan fosfat B menghubungkan gugus fosfat dengan reduksi massa atom Ca dan O.

Menentukan Persamaan Mode Vibrasi Pemodelan

Persamaan mode vibrasi pemodelan dilakukan dengan menggunakan persamaan Lagrange. Setiap pemodelan dicari selisih energi kinetik dan potensialnya kemudian di substitusikan ke persamaan Lagrange.

Perhitungan Konstanta Pegas dan Bilangan gelombang Serap

Perhitungan konstanta pegas dan bilangan gelombang serap dilakukan dengan komputasi menggunakan metode PSO. Pemodelan gugus hidroksil diberikan dengan rentang konstanta satu (k_1) antara 500-700 N/m, konstanta dua (k_2) antara 600-800 N/m dan bilangan gelombang serap (ν) antara 3400-3700 cm^{-1} . Gugus fosfat diberikan dengan rentang k_1 antara 800-1000 N/m, k_2 antara 900-1100 N/m dan ν antara 300-1100 cm^{-1} , sedangkan untuk pemodelan gugus fosfat C diberikan rentang k_1 antara 600-800 N/m, k_2 antara 700-900 N/m dan ν antara 1050-1250 cm^{-1} .

Perhitungan Energi Disosiasi

Energi disosiasi dihitung dengan menggunakan komputasi menggunakan metode PSO. Perhitungan energi disosiasi gugus hidroksil diberikan k antara 400-600 N/m, panjang ikatan antar atomnya (R) antara 1-5 Angstrom, dan energi disosiasinya (D) antara 560-580 kJ/mol. Energi disosiasi gugus fosfat diberikan k antara 500-700 N/m, R antara 1-5 Angstrom, dan D antara 560-580 kJ/mol.

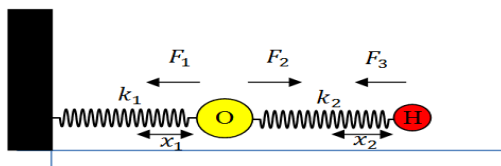
Interpretasi Data

Bilangan gelombang serap yang didapatkan dari pemodelan gugus hidroksil dan gugus fosfat dicocokkan dengan hasil eksperimen.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemodelan Gugus Fungsi OH⁻

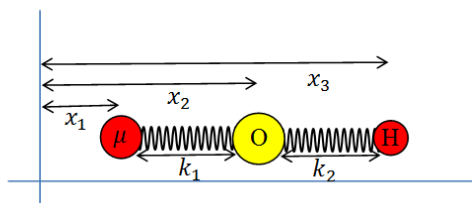
Pemodelan gugus fungsi OH⁻ A



Gambar 2. (color online) Model gugus fungsi OH⁻ A

Hasil dari komputasi didapatkan k_1 adalah 582,1664 N/m, k_2 adalah 740,0577 N/m, dan ν adalah 3407,3159 cm⁻¹ serta ketepatan k_2 adalah 96,8561 %.

Pemodelan gugus fungsi OH⁻ B

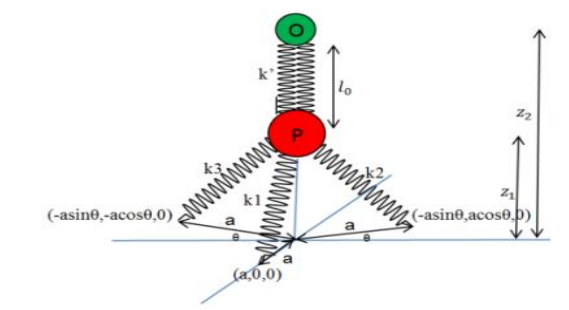


Gambar 3. (color online) Model gugus fungsi OH⁻ B

Hasil dari komputasi didapatkan k_1 adalah 524,4559 N/m, k_2 adalah 720,779 N/m, dan ν adalah 3497,5677 cm⁻¹ serta ketepatan k_2 adalah 99,543 %. Dari kedua pemodelan gugus fungsi OH⁻, pemodelan B lebih mendekati nilai literatur k_2 daripada pemodelan A.

Pemodelan Gugus Fungsi PO₄³⁻

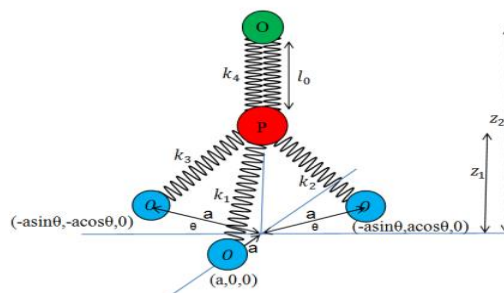
Pemodelan gugus fungsi PO₄³⁻ A



Gambar 4. (color online) Model gugus fungsi PO₄³⁻ A

Hasil komputasi didapatkan k_1 adalah 901,7243 N/m, k_2 adalah 993,4157 N/m, dan ν adalah 799,9804 cm⁻¹ serta ketepatan k_2 adalah 97,0132 %.

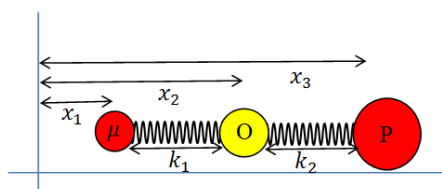
Pemodelan gugus fungsi PO_4^{3-} B



Gambar 5. (color online) Model gugus fungsi PO_4^{3-} B

Hasil dari komputasi didapatkan k_1 adalah 1033,2086 N/m, k_2 adalah 1018,8902 N/m, dan ν adalah $1085,2559 \text{ cm}^{-1}$ serta ketepatan k_2 adalah 99,501 %. Dari kedua pemodelan didapatkan pemodelan gugus fungsi PO_4^{3-} B yang lebih baik karena memiliki ketepatan k_2 yang lebih besar.

Pemodelan gugus fungsi PO_4^{3-} C



Gambar 6. (color online) Pemodelan gugus fungsi PO_4^{3-} C

Hasil dari komputasi didapatkan k_1 adalah 612,2704 N/m, k_2 adalah 847,4916 N/m, dan ν adalah $1087,4385 \text{ cm}^{-1}$ serta ketepatan k_2 adalah 98,4919 %.

Analisis Bilangan Gelombang Serap terhadap Hasil Eksperimen

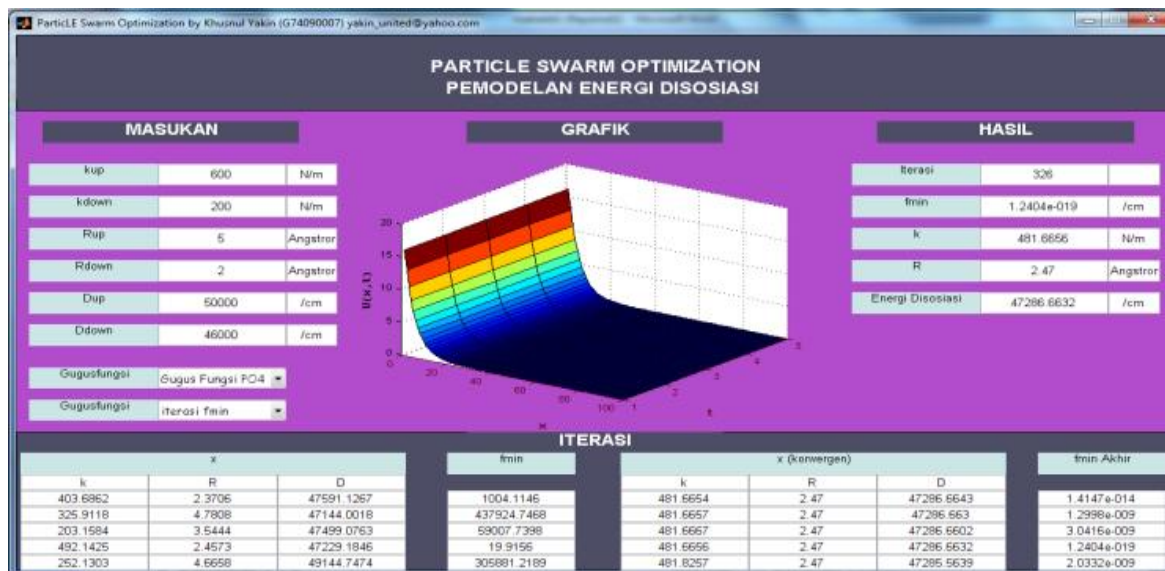
Bilangan gelombang serap hasil pemodelan teoritis didapatkan nilai yang terdapat pada rentang mode vibrasi regangan simetrik gugus hidroksil dan fosfat. Hal tersebut dikarenakan pemodelan yang dibuat hanya berupa analisis pergerakan regangan, sedangkan pada gerak bendingnya belum dianalisis pada penelitian ini. Hasil dari pemodelan ini juga didapatkan konstanta pegas yang merupakan ikatan gugus hidroksil dan fosfat dengan atom-atom pada senyawa hidroksiapatit. Konstanta ini berguna untuk perhitungan energi disosiasi.

Hasil Perhitungan Energi Disosiasi

Konstanta yang sudah didapatkan dari pemodelan gugus fungsi OH^- dan PO_4^{3-} digunakan untuk menghitung energi disosiasi gugus fungsi tersebut. Berikut adalah GUI untuk menghitung energi disosiasi gugus fungsi. Hasil komputasi didapatkan energi disosiasi gugus hidroksil adalah 566,5637 kJ/mol, dan energi disosiasi gugus fosfat adalah 567,6248 kJ/mol.

Analisis Energi Disosiasi Gugus Hidroksil dan Fosfat

Energi disosiasi gugus fosfat lebih besar daripada gugus hidroksil. Hal tersebut mengindikasikan bahwa energi untuk melepaskan gugus fosfat dari senyawa hidroksiapatit membutuhkan energi yang lebih besar daripada gugus hidroksil. Energi pelepasan ini berasal dari kalor dalam proses sintering, sehingga dapat dianalisis kalor dan suhu yang dibutuhkan untuk mengubah senyawa hidroksiapatit menjadi senyawa kalsium fosfat lain.



Gambar 7. (color online) Tampilan Komputasi

KESIMPULAN

Vibrasi gugus OH⁻ dan PO₄³⁻ terjadi akibat penyerapan inframerah sehingga terjadi transisi energi yang terdeteksi sebagai bilangan gelombang serap. Pemodelan gugus fungsi OH⁻ didapatkan konstanta pegas adalah 524,4559 N/m, bilangan gelombang serap adalah 3497,5677 cm⁻¹ dan energi disosiasinya adalah 566,5637 kJ/mol. Pemodelan gugus fungsi PO₄³⁻ didapatkan konstanta pegas adalah 612,2704 N/m, bilangan gelombang serap adalah 1059,3734 cm⁻¹ dan energi disosiasinya adalah 567,6248 cm⁻¹.

DAFTAR PUSTAKA

- 1 Ho, E. Y. 2005. *Engineering Bioactive Polymers for the Next Generation of Bone Repair*, Thesis of Drexel University.
- 2 Gonzales, M., Hernandez, E., Ascencio, J. A., Pacheco, F., and Rodrigues, R. 2003. Hydroxyapatite Crystals Grown on a Cellulose Matrix Using Titanium Alkoxide as a Coupling agent, *J. Mater. chem*, 13, 2948-2951.
- 3 Aoki, H. 1991. *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*, Tokyo: Institute for Medical and Engineering, Dental University.
- 4 Fowles, G.R., Cassiday, G.L. 1999. *Analytical mechanics* Ed ke-6. Philadelphia : Saunders College Publishing.
- 5 Graybeal, J.D. 1988. *Molecular spectroscopy*. Singapore: McGraw-Hill Book Co.
- 6 Kennedy, J., and Eberhart, R.C. 1995. Particle swarm optimization. *IEEE International Conference on Neural Networks*. IEEE Service Center, Piscataway.